

ХИМИЯ

Г. В. МЕДОКС и Н. Н. САХАРОВА

**О ДВОЙНЫХ СОЛЯХ ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ, ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА
С НИТРАТОМ ТЕТРАФЕНИЛФОСФОНИЯ**

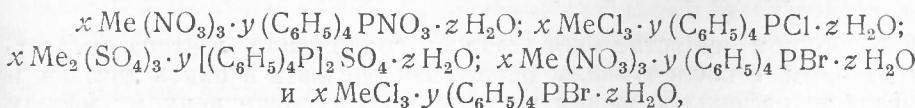
(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 16 VI 1950)

К сравнительно эффективным методам разделения редкоземельных элементов относятся методы дробной кристаллизации двойных солей: нитратов, или соответственно, сульфатов редкоземельных элементов с аналогичными солями аммония, калия, магния и др. Идеей метода дробной кристаллизации двойных аммонийных нитратов, как известно принадлежащей Д. И. Менделееву (2), воспользовался Ауэр фон Вельсбах (3) для успешного разделения „диодима“ на празеодим и неодим. Позднее двойные нитраты были применены для аналогичных целей и другими авторами (4).

Все эти факты привели нас к заключению о целесообразности попыток получения двойных солей редкоземельных элементов с солями четырехзамещенных органических оснований и дальнейшего изучения таких соединений. Из солей четырехзамещенных органических оснований особенно интересными являются соли тетрафенилфосфония, впервые описанные Я. Я. Додоновым и Г. В. Медокс (5). Эти соли отличаются своеобразием и по растворимости в воде отчасти напоминают соли щелочных металлов, отчасти же соли серебра, в то же время они обладают большими молекулярными весами и значительной устойчивостью.

Не лишено было основания и предположение о наличии у некоторых двойных солей тетрафенилфосфония с солями редкоземельных элементов характерных температур плавления — свойства, значительно облегчающего идентификацию элементов этой группы.

Попытка получения солей La, Ce и Nd типа:



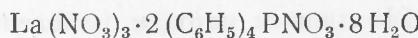
путем смешения концентрированных водных растворов компонентов не привели к положительным результатам, и при постепенном удалении растворителя наблюдалось раздельное выделение исходных солей. Однако, в итоге замены воды подходящими органическими растворителями, удалось получить ряд двойных солей и, в частности, нитратов лантана, церия, празеодима и неодима. Согласно данным анализа эти соли обладали составом, отвечающим формуле $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PNO}_3$, причем соль лантана кристаллизовалась с 8 молекулами воды. Они хорошо кристаллизовались из винного спирта и особенно из смеси спирта с хлороформом, обладали как правило резкими температурами плавления, оказавшимися равными для $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PNO}_3$ $187,5^\circ - 188^\circ$

и для аналогичных солей Ce, Pr и Nd соответственно 191,5°, 195° и 198°. Эти соли отличались по своей растворимости. Например, в винном спирте легче всего растворялась соль лантана,最难的为 Nd. При действии воды эти двойные нитраты распадались на соль тетрафенилфосфония и соответствующую гидратированную соль редкоземельного элемента, однако 96° винным спиртом они не разлагались.

Состав полученных нами соединений согласовывался с допущением для атомов редкоземельных элементов координационного числа 5. $[Me(NO_3)_3] \cdot [P(C_6H_5)_4]_2$. Однако окончательное решение возможно лишь после рентгенографических исследований, тем более что координационное число 5, аналитически найденное у некоторых двойных комплексных соединений, не подтвердилось рентгенографически (6).

Изучение аналогичных других двойных солей редкоземельных элементов, включая и арсоневые, нами продолжается.

Двойной нитрат лантана и тетрафенилфосфония



Для получения двойного нитрата тетрафенилфосфония и лантана в качестве исходного материала был использован оксалат лантана, содержащий немного празеодима и следы церия. 1 г водного нитрата лантана, содержащего 0,3426 г лантана, растворялся в 3 мл 96° винного спирта и смешивался с раствором 1,98 г нитрата тетрафенилфосфония (с. т. пл. 284°) в смеси, состоящей из 3 мл 96° винного спирта и 2 мл хлороформа. Затем часть растворителя была удалена в итоге нагревания до 30—40°. Выпавшие при стоянии раствора бесцветные блестящие кристаллы образовали кашеобразную массу. Они отфильтровывались под уменьшенным давлением, 2 раза промывались спиртом и сушились на воздухе. Кристаллы (2,78 г) содержали кристаллизационную воду, отщепляющуюся при хранении в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием и фосфорным ангидридом. Температура плавления безводной соли 186°. Вещество после трехкратной перекристаллизации из теплой смеси спирта с хлороформом (3 об.: 1 об.) весило 2,35 г (т. пл. безводной соли 187°). После еще трехкратной перекристаллизации из этого же раствора получилось 2,1 г (66,9% теорет.) чистого продукта с. т. пл. 187,5°—188°. Для определения кристаллизационной воды свежеперекристаллизованная соль сушилась на воздухе и вода удалялась из навески нагреванием в водяной ванне при 3—4 мм давления.

Найдено %: H_2O 11,52; 11,42
 $La(NO_3)_3 \cdot 2(C_6H_5)_4PNO_3 \cdot 8H_2O$. Вычислено %: H_2O 11,33

В безводном веществе определялось содержание лантана оксалатным методом, с последующим переводом оксалата в окись лантана, и радикала тетрафенилфосфония по несколько видоизмененному методу Г. В. Медокс и А. В. Крылова (7).

Найдено %: La 12,36; 12,48; $(C_6H_5)_4P$ 60,16; 60,18
 $La(NO_3)_3 \cdot 2(C_6H_5)_4PNO_3$. Вычислено %: La 12,32; $(C_6H_5)_4P$ 60,19

Окись лантана, полученная из двойной соли, обладала почти белой окраской.

Свежеперекристаллизованная соль состояла из белых блестящих кристаллов, образующих длинные тонкие призмы, выветривающиеся на воздухе. Хорошо растворима при обычной температуре в метиловом спирте, ацетоне и смеси этилового спирта с хлороформом, а также в нагретых: пиридине, дихлорэтане и анилине. Трудно растворима

в холодном этиловом спирте, лучше в горячем. Мало растворима в абсолютном этиловом спирте. Практически не растворима в этиловом эфире, бромбензоле, бензole, толуоле, ксилоле и четыреххлористом углероде.

Двойной нитрат 3-валентного церия и тетрафенилфосфония $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PNO}_3$

Исходным материалом служила двуокись церия, подвергнутая трехкратной очистке по методу, описанному И. Н. Ангеловым и В. С. Нечаевым (8). Для опыта был взят 1 г водного нитрата церия, содержащего 0,3553 г последнего, и растворен при слабом нагревании в 5 мл 96° винного спирта. Этот раствор был смешан с раствором 2,03 г нитрата тетрафенилфосфония в 10 мл того же растворителя. Далее последовало частичное удаление спирта посредством нагревания. Выделившиеся кристаллы были отфильтрованы, 3 раза промыты винным спиртом. Вещество (2,85 г, т. е. 99,6% теорет.) не содержало кристаллизационного спирта или воды, плавилось при 191,5° и не разлагалось при нагревании до 105—110°. Трехкратная перекристаллизация из горячего винного спирта не привела к изменению температуры плавления.

Найдено %: Ce 12,48; 12,46; $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}$ 60,12; 60,15; N 6,13
 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PNO}_3$. Вычислено %: Ce 12,42; $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}$ 60,13; N 6,20

Двойной нитрат 3-валентного церия и тетрафенилфосфония хорошо растворялся в метиловом спирте, ацетоне и смеси спирта с хлороформом, а также теплых: дихлорэтане, пиридине и анилине. Он довольно трудно растворялся в холодном 96° этиловом спирте, легче в горячем и почти не растворялся в абсолютном спирте, был практически нерастворим в этиловом эфире, бензине, толуоле, ксилоле, бромбензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде. Нерастворимость двойного нитрата 3-валентного церия в хлороформе интересно сопоставить с значительной растворимостью в этом растворителе нитрата тетрафенилфосфония.

Это соединение также было получено с выходом 99,3% теорет. смешиванием спиртового раствора 1 г нитрата церия с раствором 2,03 г нитрата тетрафенилфосфония в смеси 3 мл 96° винного спирта с 2 мл хлороформа. Последующие операции были те же, что и в предыдущем случае.

Двойной нитрат празеодима и тетрафенилфосфония $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PNO}_3$

1 г шестиводного нитрата празеодима сушился в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием и фосфорным ангидридом и затем растворялся в 5 мл 96° винного спирта, после чего смешивался с раствором 1,84 г нитрата тетрафенилфосфония в 5 мл смеси спирта с хлороформом (1 об.: 1 об.). Небольшой избыток растворителя был удален нагреванием. По охлаждении выпали блестящие бледнозеленые кристаллы, сильно отражавшие свет и образовавшие в конце концов кашеобразную массу. После отделения от маточного раствора, 2-кратного промывания спиртом и сушки на воздухе они весили 2,35 г (90,46% теорет.). Вещество не содержало кристаллизационного растворителя и плавилось при 189°. После перекристаллизации из 12 мл кипящего 96° винного спирта т. пл. повысилась до 194° (выход составил 2,30 г). Для дальнейшей очистки перекристаллизация осуществлялась 2 раза из смеси спирта с хлороформом (1 об.: 1 об.), в которой двойная соль лучше растворима, чем в спирте. Выход чистого продукта 2,25 г, т. е. 86,6% теорет. Температура плавления чистой соли 195°.

Двойной нитрат неодима и тетрафенилфосфония $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PNO}_3$

Слабо нагретый раствор 1 г водного нитрата неодима (содержавшего 0,3345 г неодима и следы церия и празеодима) в 5 мл 96° винного спирта был смешан с раствором 1,86 г нитрата тетрафенилфосфония в 10 мл этого же растворителя или же смеси 3 мл винного спирта с 2 мл хлороформа.

По удалении части растворителя выпали кристаллы сиреневого цвета, образовавшие, в случае использования одного спирта, сплошную массу. Из смеси спирта с хлороформом выпадали более крупные кристаллы в форме коротких толстых призм. Далее последовало фильтрование под уменьшенным давлением, промывание спиртом и т. д. Выходы соли составили при опыте со спиртовым раствором 2,48 г, при работе же с хлороформенно-спиртовым раствором 2,30 г. Т. пл. 196°. Окисел, полученный из этой соли, обладал грязно-сиреневой окраской. Соль (2,30 г) затем перекристаллизовывалась из 20 мл смеси спирта с хлороформом, причем было выделено 2,25 г (85,7% теорет.) вещества с т. пл. 198°.

При перекристаллизации из спирта соли (2,48 г), выделенной из спиртового раствора, было изолировано 2,32 г вещества (88,4% теорет.) с аналогичными свойствами. Дальнейшая перекристаллизация не привела к изменению температуры плавления.

Найдено %: Nd 12,76; 12,74; $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}$ 59,64; 59,68
 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PNO}_3$. Вычислено %: Nd 12,74; $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}$ 59,91

Окисел, полученный из этой соли, имел бледносиреневую окраску. Из маточных растворов было выделено небольшое количество кристаллов желто-зеленого цвета с т. пл. 191°, содержащих церий и празеодим. Из оставшегося маточного раствора редкие земли были осаждены щавелевокислым аммонием. После прокаливания оксалата получился окисел сиреневого цвета с явно коричневым оттенком. Применение в качестве растворителя смеси спирта с хлороформом следует предпочесть из препаративных соображений одному спирту, ибо в последнем, даже в кипящем, двойная соль неодима весьма трудно растворима. Двойной нитрат неодима и тетрафенилфосфония образует короткие толстые призмы сиреневого цвета, обладающие сильным блеском. Нитрат не изменялся при нагревании до 105—110°. Хорошо растворим при обычной температуре в метиловом спирте, ацетоне, смеси спирта с хлороформом, а также в теплых: пиридине, дихлорэтане и анилине. Весьма трудно растворим в холодном этиловом спирте, легче в кипящем и почти нерастворим в абсолютном спирте. Практически нерастворим в этиловом эфире, бензоле, толуоле, ксилоле, хлороформе, бромбензole и четыреххлористом углероде.

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность проф. И. Н. Заозерскому за содействие в осуществлении настоящей работы.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
26 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. И. Рябчиков и Е. А. Терентьева, ДАН, 51, № 4 (1946); Изв. АН СССР, ОХН, № 1 (1949); Ф. М. Шемякин с сотр., ДАН, 18, № 4—5 (1938); ЖОХ, 4 (1934); 7, 1553 (1937); Я. Я. Додонов и К. Ф. Протянова, ДАН, 48, 861 (1949).
² Д. И. Менделеев, Lieb. Ann., 168, 45 (1873); Ber., 6, 558 (1873). ³ Ацег и. Weisbach, Monatsh. Chem., 6, 477. ⁴ Демагсау, С. Р., 130, 1019, 1185 (1900); Ugbain et Lacombe, C. R., 139, 736 (1904) и др. ⁵ Я. Я. Додонов и Г. В. Медокс, Ber., 61, 907 (1928). ⁶ М. Е. Дяткина, Усп. хим., 15, 37 (1946).
⁷ Г. В. Медокс и А. В. Крылов, ЖОХ, 13, 1529 (1940). ⁸ И. Н. Агнелов и В. С. Нечаева, Тр. Ин-та чист. хим. реактивов, в. 19, 54 (1947).